

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-194287

(P2002-194287A)

(43)公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 183/02

5/24

H 0 1 B 5/14

H 0 4 N 5/72

識別記号

F I

マークコード(参考)

C 0 9 D 183/02

4 J 0 3 8

5/24

5 C 0 5 8

H 0 1 B 5/14

A 5 G 3 0 7

H 0 4 N 5/72

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-397446(P2000-397446)

(22)出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区六番町6番地28

(72)発明者 国光 康徳

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(72)発明者 田村 努

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電膜形成用塗料および透明導電膜と表示装置

(57)【要約】

【課題】 ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度を確保しながら、必要とされる色相の調整を行うことができ鮮明な透過画像を得ることのできる透明導電膜形成用の塗料の提供。

【解決手段】 平均2次粒子径20nm～100nmの2次粒子を形成したアンチモンを含有した酸化錫と、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した顔料と、シリコンアルコキシドもしくはシリコンアルコキシドの部分加水分解物とを少なくとも混合してなる透明導電膜形成用塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均2次粒子径20nm～100nmの2次粒子を形成したアンチモンを含有した酸化錫と、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した顔料と、シリコンアルコキシドあるいはシリコンアルコキシドの部分加水分解物とを少なくとも混合してなることを特徴とする透明導電膜形成用塗料。

【請求項2】 平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した金属超微粒子が含まれていることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項3】 前記顔料に、580nm付近に吸収中心波長を有する顔料が少なくとも含まれていることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか一項に記載の透明導電膜形成用塗料を用いて形成されたことを特徴とする透明導電膜。

【請求項5】 膜厚が0.3～3μmであり、かつ表面粗さが40nm以下であることを特徴とする請求項4記載の透明導電膜。

【請求項6】 請求項4または5記載に透明導電膜が表示面に形成されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドウ用ガラス、ブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、プラズマディスプレイ装置の表示面、計器のカバーガラス、時計のカバーガラス、CRTの全面映像面等のような静電気帯電防止用途、またはガラスに透明性着色を必要とする透明材料表示用途等に有用な透明導電膜形成用塗料、ならびに該塗料を塗布して得られる透明導電膜、および該透明導電膜が表示面に形成された表示装置に関するものであり、特に透明性の着色導電膜形成用塗料および透明性の着色導電膜、該透明性の着色導電膜が表示面に形成された表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に画像表示、例えばTVブラウン管の画像表示部には静電気が帯電しやすくこの静電気によって塵埃が表示面に付着するという問題点が知られている。また、ブラウン管のような表示装置は赤色、緑色、青色に発光する蛍光面に電子ビームを衝突させ画像を映し出すものであり、蛍光面の発色に際して例えば赤色と緑色の発光領域が重なった場合表示面の映像が不明瞭になるという問題点もあった。

【0003】 上記問題を解決するため、従来よりアンチモンを含有した酸化錫等の導電性粒子とシリコンアルコキシドあるいはその部分加水分解液を溶媒に混合した塗布液により透明導電膜を形成する方法が知られている。また、場合により色相を調整するために上記塗布液に顔料等の着色料を混合し、透明導電膜を形成する方法も知

られていた。上記の従来の塗布液中の導電性粒子や顔料の2次粒子径については、特に考慮されていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来の塗布液を用いて形成された導電膜は、必要とされる透明性や導電性を維持しようとすると表面硬度が劣ることがあり、特に顔料を混合した場合、顔料が透明性や導電性に悪影響を与えること、また表面硬度を低下させる等の問題点があった。

【0005】 本発明は上記問題点に鑑み、ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度を確保しながら、必要とされる色相の調整を行うことができ鮮明な透過画像を得ることのできる透明導電膜形成用の塗料の提供を目的の一つとする。また、本発明は、このような優れた効果が得られる透明導電膜形成用塗料により形成された透明導電膜を提供することを目的の一つとする。また、本発明は、上記のような優れた効果が得られる透明導電膜を用いて形成した透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供することを目的の一つとする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題は、平均2次粒子径20nm～100nmの2次粒子を形成したアンチモンを含有した酸化錫と、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した顔料と、シリコンアルコキシドもしくはシリコンアルコキシドの部分加水分解物とを少なくとも混合してなることを特徴とする透明導電膜形成用塗料により解決することができる。また、上記構成の本発明の透明導電膜形成用塗料においては、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した金属超微粒子が含まれていてもよい。また、上記構成の本発明の透明導電膜形成用塗料においては、透明導電膜形成用塗料中に含まれる上記顔料に、580nm付近に吸収中心波長を有する顔料が少なくとも含まれていることが好ましい。また、上記構成の本発明の透明導電膜形成用塗料においては、透明導電膜形成用塗料中に含まれる上記金属超微粒子に、580nm付近に吸収中心波長を有する金属超微粒子が含まれていてもよい。なお、本発明において2次粒子とは、1次粒子を溶媒等に分散後得られた塊状凝集体のことをいう。

【0007】 また、上記課題は、上記のいずれかの構成の本発明の透明導電膜形成用塗料を用いて形成した透明導電膜により解決することができる。さらには、上記のいずれかの構成の本発明の透明導電膜形成用塗料で形成された透明導電膜は、膜厚が0.3～3μmであり、かつ表面粗さが40nm以下であることが好ましい。なお、ここでいう「表面粗さ」とは、原子間力顕微鏡(AFM)で膜表面粗さを測定したときのPeak valley値のことである。また、上記課題は、上記のいずれかの構成の本発明の透明導電膜形成用塗料で形成された透明導電

膜が表示面に形成された表示装置により解決することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、この実施の形態は、発明の主旨をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0009】本実施形態の透明導電膜形成用塗料は、2次粒子を形成したアンチモンを含有した酸化錫と、2次粒子を形成した着色料と、シリコンアルコキシドもしくはシリコンアルコキシドの部分加水分解物とが少なくとも含まれてなるものである。本実施形態の透明導電膜形成用塗料中に含まれる2次粒子を形成した着色料とは、2次粒子を形成した顔料を必須とし、必要に応じて2次粒子を形成した金属超微粒子が含まれていてもよい。塗膜に帯電防止機能をもたせるためには、塗膜表面抵抗値を $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下にすることが必要である。透明かつ表面抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下である塗膜を得るために、アンチモンを含有した酸化錫（以下、ATOと略す）を使用する。

【0010】ただし、使用するATOの平均2次粒子径が 100 nm より大きいと、成膜後の塗膜表面に凹凸が生じるため外部摩擦力、引っ搔きにより容易に膜に傷が入ってしまい、更には表面凹凸によりヘーズが高くなり、表示装置の透過画像の解像度を低下させる原因となる。また、使用するATOの平均2次粒子径が 20 nm より小さいとATOの粒子間接触が損なわれ、必要な導電性が発現できず、帯電防止機能が付与できない。そのため、使用するATOの平均2次粒子径は膜強度、画像フォーカスの観点から見た場合 100 nm 以下が望ましく、表面抵抗値（必要な導電性）の観点から見た場合 20 nm 以上が望ましい。したがって、使用するATOの平均2次粒子径としては $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲がよい。

【0011】上記着色料としては、顔料が必須として用いられ、必要に応じてさらに金属超微粒子を用いてもよい。上記顔料としては、モノアゾピグメント、キナクリドン、アイアンオキサイドイエロー、ジアゾピグメント、ジケトピロロピロール、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、シアニンブルー、フラバンスロシエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ペリエンオレンジ、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド178、ペリレンマルーン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリエロー、ニッケルニトロソイエロー、マダーレーキー、銅アゾメチエンエロー、アニリンブラック、アルカリブルー、酸化チタン、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、セルリアンブルー、クロム酸亜鉛、群青、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、紺青、カーボンブラックなどの有機及び無機顔料等のうちから選択される1

種または2種以上が用いられる。この顔料は、染料に比べて耐候性が優れているため好ましい。

【0012】上記金属超微粒子としては、金、銀、パラジウム、ルテニウム、白金、ロジウム、レニウム、イリジウム、オスミニウムの超微粒子等のうちから選択される1種または2種以上が用いられる。これらの着色料は、顔料単独で用いてもよいし、顔料と金属超微粒子を適宜組み合わせて用いてもよい。耐候性、色調コントロール性並びにコスト面を考慮すると上記の着色料のなかでも顔料を用いることが好ましい。上記着色料は、塗料中の分散性、成膜後の導電性、膜強度を考慮すると、使用する着色料の平均2次粒子径は、 200 nm 以下がよく、好ましくは $20 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ がよい。使用する着色料の平均2次粒子径が 200 nm より大きいと、着色料が塗料中に沈降しやすくなり、また、塗膜にした際に膜の表面凹凸性が大きくなり、外部摩擦力、引っ搔きにより容易に膜に傷が入ってしまう。さらに、ヘーズ値が高くなり、表示装置の透過画像の解像度を低下させる。使用する着色料の平均2次粒子径を 20 nm より小さくするには、一次粒子径を微細化する必要があり、そのため粒子表面が活性化され、耐候性の点で劣るからである。

【0013】また、上記着色料として 580 nm 付近に吸収中心波長を有するものを使用すると、赤色と緑色の発光領域が重なった部分の光の波長を選択的に吸収するため、鮮明な画像が得られる（フィルター効果）。 580 nm 付近に吸収中心波長を有する着色料としては、 580 nm 付近に吸収中心波長を有すれば、特に限定されるものではないが、耐候性に優れていることから顔料が特に好ましい。クロム錯塩染料等の染料は、耐候性が悪く、時間経時によって塗膜の色抜けなどを生じ、その着色効力が失活するなどの問題点がある。 580 nm 付近に吸収中心波長を有する顔料としては、例えば、ジオキサジンバイオレット、キナクリドン、アゾ系顔料などの赤～紫色を発色する顔料が挙げられる。なかでも、キナクリドン顔料は、 580 nm 付近に鋭い吸収がありフィルター効果が大きいため好ましい。また、本願発明では平均2次粒子径が 200 nm 以下の2次粒子を形成した顔料を必須とする着色料を使用するため、塗膜にした際に乱反射が抑えられるため、より効果的にフィルター効果が発揮される。

【0014】上記の着色料は、目的に応じ適宜組み合わせて使用することができるが、ブラウン管のようなディスプレイ表示装置に使用する場合には、特に、 580 nm 付近に吸収中心波長を有する着色料と、黒色あるいは緑色の着色料を組み合わせて使用するとよい。黒色着色料は着色力が高いため、少ない含有量で透過率の調整ができる、また、緑色着色料は 580 nm 付近に吸収中心波長を有する着色料の補色として働くためである。また、これらを組み合わせる際、耐候性等を考慮すると顔料を

用いることが好ましい。

【0015】塗料の製造方法としては、まずATOの超微粒子をボールミル、超音波、サンドミル、三本ロールミルなどを使用して溶媒に分散させ、平均2次粒子径20nm～100nmの2次粒子を形成したATOを調整する。溶媒としては、例えば、水、あるいはメタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類等が挙げられる。また、この際、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系などの界面活性剤、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性あるいは熱可塑性樹脂、またはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤などをATO粒子に対し1～100重量部の割合で配合することにより、分散性を高め、ATOの平均2次粒子径を効果的に調整することができる。

【0016】次に、着色料を溶媒に分散させる。着色料として顔料を用いる場合は、ボールミル、超音波、サンドミル、三本ロールミルを使用し、溶媒に分散させ、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した顔料を調整する。好ましくは超音波、並びにサンドミルを用いると平均2次粒子径の細かい顔料分散液が得られる。この時使用する溶媒としては、例えば、水、あるいはメタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類等が挙げられる。分散剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系などの界面活性剤、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性、熱可塑性樹脂、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などがあり、顔料に対して1～100重量部で配合すると分散性を高めることができる。

【0017】次に、塗料中のバインダーとしては、シリコンアルコキシドもしくはシリコンアルコキシドの部分加水分解物を用いる。例えば下式



(式中のRはC₁～C₄ (炭素数1～4) のアルキル基であり、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつm+nは4である。) で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。この化合物の例として、特にテトラメトキシシラン(Si(OCH₃)₄) 並びにテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄) は膜硬度の観点から好適に用いられる。

【0018】このように調整した平均2次粒子径20nm～100nmの2次粒子を形成したATOの分散液と、平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した顔料の分散液と、シリコンアルコキシドあるいはシリ

10

20

30

40

50

コンアルコキシドの部分加水分解物と、必要により平均2次粒子径200nm以下の2次粒子を形成した金属超微粒子の分散液を溶媒に分散させ塗料を得る。この際、溶媒としては、例えば、水、あるいはメタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類等が挙げられ、各材料を混合することにより塗料が得られる。塗料中のATO粒子の含有量は、総固体分中で5wt% (重量%) ～50wt% (重量%) 、好ましくは総固体分中で10wt%～30wt% であり、塗料中の着色料の含有量は、総固体分中で1wt%～50wt% 、好ましくは総固体分中で2.5wt%～25wt% である。

【0019】また、ATO粒子や着色料によりシリコンアルコキシドもしくはその部分加水分解液と基材の結合部の阻害がおきたり、膜内に内部応力を生じ著しく強度劣化を引き起こされてしまうので、それを防ぐためにはシリコンアルコキシドもしくはその部分加水分解液のシリカ分が、総固体分の40wt%～80wt% である事が望ましい。40wt%より少ないと顔料、金属超微粒子、導電材の塗膜内での体積含有率が増し、その結果基材との密着性が悪くなり強度が弱くなってしまう。また、80wt%より多いと塗膜中のATO体積含有量が減少し、帯電防止機能を発現する抵抗値まで達しなくなってしまう。また、顔料として従来の顔料を用いた場合、分散性が悪く、塗料中で顔料成分が沈降しやすく、塗料の安定性が劣るという問題点や、塗膜形成後も塗膜表面凹凸が大きくなり外部の引っ掻き、摩擦力に対して引っ掛かりが生じ、結果としてスクラッチ傷が入りやすいという問題も生じていた。しかし、本発明の透明導電膜形成用塗料では平均2次粒子径が200nm以下の顔料 (着色料) を使用すると、安定性のある塗料が得られ、また、成膜後の塗膜表面の凹凸も小さく十分な塗膜強度が得られる。

【0020】上記のようにして製造した透明導電膜形成用塗料を基材の表面に塗布する。塗布方法としては、スピンドルコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、バーコードコーティング、ディップコーティング、メニスカスコーティング、グラビアコーティング、スリットアンドスピンドルコーティング等の通常の塗布方法が可能であり、これら方法で形成した塗膜 (透明導電膜) は遠赤外炉あるいは雰囲気炉で50℃～300℃で焼成する事により強度を発現できる。また、上記のようにして形成した塗膜 (透明導電膜) は、膜厚が厚すぎると塗膜内で内部応力が大きくなり逆に脆くなる傾向にあり、また薄すぎるとその膜厚を達成しうるために総固体分中のシリカバインダー起因のシリカ固体分が40wt%より少くなり、膜強度を維持する事が困難になってしまう。目的の強度を達成するためには0.3μm～

3 μ mの膜厚が望ましい。また、上記膜厚範囲において塗膜(透明導電膜)表面粗さも重要であり原子間力顕微鏡で測定できる表面粗さであるPeak valley値(以下P-V値と略す)が40 nmを越えると爪で引っかいただけでキズが入りやすいため、塗膜P-V値は40 nm以下にすることが望ましく、好ましくはP-V値が30 nm以下とすることでスクラッチ強度の強い膜が得られる。

【0021】また、本発明には塗膜(透明導電膜)の更なる平滑化並びに塗膜内にかかる内部応力緩和のために

10

〈①黒色着色料分散液の調製〉

カーボンブラック(三菱化学社製の商品名「MA-100」)	10 g
アニオン系界面活性剤(花王社製の商品名「デモールN」)	5 g
2-プロパノール	85 g

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで4時間分散を行ない、顔料分散液を得た。この分散液中の顔料の2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、

〈②緑色着色料分散液の調製〉

フタロシアニングリーン(大日本インキ社製の商品名「Fastogen Green SJ」)	10 g
アニオン系界面活性剤(花王社製の商品名「デモールN」)	8 g
2-プロパノール	82 g

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで4時間分散を行ない、顔料分散液を得た。この分散液中の顔料の2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、

〈③580 nm付近に吸収中心波長を有する着色料の分散液A(選択波長吸収着色料分散液A)の調製〉

キナクリドン(大日本インキ社製の商品名「Fastogen Super Red Violet SR」)	10 g
アニオン系界面活性剤(花王社製の商品名「デモールN」)	8 g
2-プロパノール	82 g

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで4時間分散を行ない、顔料分散液を得た。この分散液中の顔料の2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、186 nmであった。

【0025】<④シリコンアルコキシド縮合体(シリコンアルコキシド部分加水分解液)の調整>テトラエトキシシラン40 gと0.1N 25 g硝酸とエタノール35 gを80°Cで1時間還流し、シリコンアルコキシド部分加水分解液(加水分解液中のシリカ分濃度は11.5 wt%)を得た。

【0026】<⑤アンチモンを含有した酸化錫分散液A(ATO分散液A)の調製>

アンチモンを含有した酸化錫(住友大阪セメント社製 一次粒径10 nm)

ノニオン系分散剤

エタノール

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで1時間分散を行ない、ATO分散液を得た。この分散液中のATOの2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、

50

金属酸化物ソルを添加してもよい。例えばシリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン、酸化インジウム等の金属酸化物ソルを用いることが可能であり、本発明はシリカバインダーを用いていることから好ましくはシリコン酸化物ソルを使用するとその効力は大きい。

【0022】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

155 nmであった。
【0023】

165 nmであった。
【0024】

果、45 nmであった。

【0027】(実施例1)

⑤ATO分散液A 2.5 g

④シリコンアルコキシド溶液 10 g

③選択波長吸収着色料分散液A 3 g

エタノール 40 g

1-エトキシ-2-エタノール 44.5 g

上記配合にて混合し、塗布インク(透明導電膜形成用塗料)とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

【0028】(実施例2)

⑤ATO分散液A 2.5 g

④シリコンアルコキシド溶液 10 g

③選択波長吸収着色料分散液A 3 g

①黒色着色料分散液 1 g

エタノール 40 g

1-エトキシ-2-エタノール 43.5 g

上記配合にて混合し、塗布インク(透明導電膜形成用塗料)とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

0°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

【0029】(実施例3)

⑤ATO分散液A	2.5 g
④シリコンアルコキシド溶液	10 g
③選択波長吸収着色料分散液A	3 g
①黒色着色料分散液	1 g
②緑色着色料分散液	0.3 g
エタノール	40 g
1-エトキシ-2-エタノール	43.2 g

上記配合にて混合し、塗布インク(透明導電膜形成用塗料)とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。なお、上記実施例1~3の透明導電膜の厚みは、いずれも本発明の範囲(0.3~3 μm)内の厚みとした。

【0030】(比較例1)

<⑥アンチモンを含有した酸化錫分散液B(ATO分散液B)の調製>

アンチモンを含有した酸化錫 (住友大阪セメント社製 一次粒径10 nm)	20 g
---	------

ノニオン系分散剤 1 g
エタノール 79 g
上記配合をサンドミルにて1500 rpmで15分分散しATO分散液を得た。この分散液中のATOの2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、12.5 nmであった。

⑥ATO分散液B	2.5 g
④シリコンアルコキシド溶液	10 g
③選択波長吸収着色料分散液A	3 g
①黒色着色料分散液	1 g

(比較例3)

<⑧580 nm付近に吸収中心波長を有する着色料の分散液B選択波長吸収着色料分散液B)の調製>

大日本インキ社製のFastogen Super Red Violet SR (商品名)	10 g
花王社製のデモールN (商品名)	8 g
2-プロパノール	82 g

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで1時間分散を行ない顔料分散液を得た。この分散液中の顔料の2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、2.95 nmであった。

⑤ATO分散液A	2.5 g
④シリコンアルコキシド溶液	10 g
⑧選択波長吸収着色料分散液B	3 g
①黒色着色料分散液	1 g

(実施例4)

⑤ATO分散液A	10 g
④シリコンアルコキシド溶液	40 g
③選択波長吸収着色料分散液A	12 g
①黒色着色料分散液	4 g
②緑色着色料分散液	1.2 g
1-エトキシ-2-エタノール	32.8 g

②緑色着色料分散液 0.3 g
エタノール 40 g
1-エトキシ-2-エタノール 43.2 g
上記配合にて混合し、塗布インク(塗料)とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

【0031】(比較例2)

<⑦アンチモンを含有した酸化錫分散液C(ATO分散液C)の調製>

10 アンチモンを含有した酸化錫 (住友大阪セメント社製 一次粒径10 nm)	20 g
--	------

分散剤 1 g
エタノール 79 g

上記配合をサンドミルにて1500 rpmで5時間分散しATO分散液Cを得た。この分散液中のATOの2次粒子径をレーザードップラー法により測定した結果、1.9 nmであった。

⑦ATO分散液C	2.5 g
----------	-------

④シリコンアルコキシド溶液	10 g
---------------	------

20 ③選択波長吸収着色料分散液A	3 g
-------------------	-----

①黒色着色料分散液	1 g
-----------	-----

②緑色着色料分散液	0.3 g
-----------	-------

エタノール 40 g
1-エトキシ-2-エタノール 43.2 g

上記配合にて混合し、塗布インクとし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

【0032】

②緑色着色料分散液	0.3 g
-----------	-------

エタノール	40 g
-------	------

1-エトキシ-2-エタノール	43.2 g
----------------	--------

上記配合にて混合し、塗布インク(塗料)とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120°Cで30分焼成し、透明導電膜を形成した。

【0033】

上記配合にて混合し、塗布インク（塗料）とし、この塗料をブラウン管に通常よりも回転数を遅くしてスピンドルコートし120℃で30分焼成し、膜厚3.1μmの透明（実施例5）

⑤ATO分散液A	2.5 g
④シリコンアルコキシド溶液	3 g
③選択波長吸着色料分散液A	3 g
①黒色着色料分散液	1 g
②緑色着色料分散液	0.3 g
エタノール	40 g
1-エトキシ-2-エタノール	50.2 g

上記配合にて混合し、塗布インク（塗料）とし、この塗料をブラウン管にスピンドルコートし120℃で30分焼成し、膜厚0.13μmの透明導電膜を形成した。

【0035】なお、上記でそれぞれ調製した粒子の2次粒径は、マイクロトラック粒度分布計（日機装社製）を使用し、50%頻度の粒子径を測定したものである。

【0036】次に、上記実施例1～5と比較例1～3の透明導電膜の可視光透過率（%）、選択波長吸着透過率（選択波長透過率）（%）、透過色、ヘーズ（%）、表面抵抗値（Ω/□）、膜強度、膜厚、膜表面粗さについて調べた。その結果を下記表1に示す。ここでの可視光透過率は、日立製作所社製の分光光度計「U-3500」（商品名）にて380nm～780nmの透過率を測定した。選択吸着波長透過率は、日立製作所社製の分光光度計「U-3500」（商品名）にて580nmの

20

光の透過率を測定した。580nmの光の透過率と可視光透過率との差が大きいほどフィルタ効果が高いことがわかる。

【0037】ヘーズは、東京電色社製「Automatic Haze Meter HIIIDP」（商品名）を用いて測定した。表面抵抗値（シート抵抗値）は、三菱化学社製の商品名「Hi-resta IP」（2端子法）を用い、透明導電膜上に二辺が対向する正方形の電極を取り付けて測定した。膜強度は、鉛筆硬度にて評価した。膜厚は、走査電子顕微鏡（SEM）で塗膜断面を観察した。膜表面粗さは、セイコー電子工業社製の原子間力顕微鏡「SPI3700」（商品名）にて5μm角内の表面粗さを10点測定し、その平均値を算出した。

【0038】

【表1】

	可視光透過率（%）	選択波長透過率（%）	透過色	ヘーズ（%）	表面抵抗値（Ω/□）	鉛筆硬度	膜厚（μm）	膜表面粗さ（P-V値）（nm）
実施例1	80.3	61.4	赤紫	0.1	1×10 ⁹	9H	0.54	25.3
実施例2	65.3	40.2	黒紫	0.1	3×10 ⁹	8H	0.56	23.4
実施例3	63.5	42.2	黒	0.1	1×10 ¹⁰	8H	0.60	22.1
実施例4	56.5	31.5	黒	0.1	7×10 ⁹	7H	3.10	28.6
実施例5	66.8	43.3	黒	0.1	9×10 ⁹	6H	0.13	48.0
比較例1	62.3	40.5	黒	0.8	5×10 ⁸	5H	0.45	96.4
比較例2	60.5	35.4	黒	0.0	1×10 ¹²	9H	0.50	19.8
比較例3	63.2	52.5	黒	1.5	1×10 ¹¹	3H	0.60	100.6

【0039】上記表1から、比較例1の透明導電膜は、平均2次粒子径が125nmのATOを使用したため、得られた塗膜のヘーズ値が高く、かつ膜表面粗さも大きくなっていることがわかる。そのため、比較例1のものは鉛筆硬度測定の際、引っ掛かりが大きくなり硬度が5Hまで低下したと考えられる。また、比較例2の透明導電膜は、平均2次粒子径が19nmのATOを使用した

ため、できた塗膜の表面粗さは小さくなり、膜の表面硬度は高くなっているが、帯電防止機能発現の為の表面抵抗値 1×10^{11} Ω/□以下を実現できなかった。また、比較例3の透明導電膜は、選択波長吸着色料として平均2次粒子径が295nmのものを使用したため、ヘーズ値が高くなり、また膜の表面粗さが大きくなっていることがわかる。そのため、比較例3のものは、鉛筆硬度

測定の際、引っ掛かりが大きくなり、膜の硬度が 3 H まで低下したことがわかる。また、580 nm の光の透過率と可視光透過率との差が小さくなり、フィルター効果も薄れている。

【0040】これに対して実施例 1～5 の透明導電膜では、平均 2 次粒子径 20 nm～100 nm の 2 次粒子を形成したアンチモンを含有した酸化錫と、平均 2 次粒子径 200 nm 以下の 2 次粒子を形成した顔料（着色料）と、シリコンアルコキシドあるいはシリコンアルコキシドの部分加水分解物が少なくとも含まれるようにしたものであるので、ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度を確保しながら、必要とされる色相の調整を行うことができ鮮明な透過画像を得ることのできる透明導電膜形成用の塗料を提供できる。また、本発明の透明導電膜は、上記構成の本発明の透明導電膜形成用塗料により形成されたものであるので、ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度が十分であり、必要とされる色相の調整を行うことができ、ディスプレイ装置の表示面等に形成された場合に鮮明な透過画像を得ることが可能である。また、本発明の表示装置は、本発明の透明導電膜形成用塗料で形成された透明導電膜が表示面に形成されており、従ってこの表示面は、透明性、導電性、表面硬度が十分であり、また、色相の調整を行うことができ、鮮明な透過画像が得られ、表示品質が優れた表示装置を提供できる。

～9 H と特に高い特性をもつことが分かった。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明の透明導電膜形成用塗料によれば、平均 2 次粒子径が 20 nm～100 nm に制御されたアンチモンを含有した酸化錫と、平均 2 次粒子径を 200 nm 以下に制御された顔料と、シリコンアルコキシドあるいはシリコンアルコキシドの部分加水分解物が少なくとも含まれるようにしたものであるので、ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度を確保しながら、必要とされる色相の調整を行うことができ鮮明な透過画像を得ることのできる透明導電膜形成用の塗料を提供できる。また、本発明の透明導電膜は、上記構成の本発明の透明導電膜形成用塗料により形成されたものであるので、ディスプレイ装置の表示面等に必要とされる透明性、導電性、表面硬度が十分であり、必要とされる色相の調整を行うことができ、ディスプレイ装置の表示面等に形成された場合に鮮明な透過画像を得ることが可能である。また、本発明の表示装置は、本発明の透明導電膜形成用塗料で形成された透明導電膜が表示面に形成されており、従ってこの表示面は、透明性、導電性、表面硬度が十分であり、また、色相の調整を行うことができ、鮮明な透過画像が得られ、表示品質が優れた表示装置を提供できる。

フロントページの続き :

(72) 発明者 若林 淳美

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 上原 賢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

F ターム(参考) 4J038 DL021 DL031 HA066 HA216

KA08 KA12 KA20 NA01 NA11
NA20 PC03 PC05 PC08 PC09
5C058 AA01 BA30 BA35 DA15
5G307 FA01 FB01 FC01 FC09